日本国特許庁 0

08.12.2004

別紙添付の曹類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 1月15日

出 顧 番 号

特願2004-008217

Application Number:

[ST. 10/C]:

[JP2004-008217]

出 願 人
Applicant(s):

電気化学工業株式会社

2005年 1月21日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11)



BEST AVAILABLE COPY

1/E ページ:

【書類名】

特許願

【整理番号】

A106050

【あて先】

特許長官殿 C23C 14/24

【国際特許分類】

H05B 3/02

【発明者】

【住所又は居所】

五十嵐 厚樹

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内

【氏名】

【発明者】 【住所又は居所】

福岡県大牟田市新開町1

電気化学工業株式会社 大牟田工場内

【氏名】

宮井 明

【発明者】

福岡県大牟田市新開町1

電気化学工業株式会社 大牟田工場内

【住所又は居所】 【氏名】 【発明者】

渡辺 祥二郎

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内

【住所又は居所】 須崎 純一 【氏名】

【特許出願人】 【識別番号】

000003296

電気化学工業株式会社 【氏名又は名称】

書間 敏男 【代表者】 【先の出願に基づく優先権主張】

特願2003-390344 【出願番号】 平成15年11月20日 【出願日】

【手数料の表示】

028565 【予納台帳番号】 21,000円

【納付金額】 【提出物件の目録】

特許請求の範囲 1 【物件名】

明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【物件名】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

二硼化チタン(TiB2)及び/又は二硼化ジルコニウム(ZrB2)と窒化硼素(BN) を含有してなるセラミックスの上面に、通電方向と平行でない方向に、溝の1又は 2以上を有してなることを特徴とする金属蒸発発熱体。

【請求項2】

溝が、幅0.1~1.5 mm、深さ0.03~1.0 mm、長さ1 mm以上であること を特徴とする請求項1記載の金属蒸発発熱体。

【請求項3】

溝を、2mm以下の間隔で2以上を有してなることを特徴とする請求項1又は2記載の 金属蒸発発熱体。

【讀求項4】 溝の数が10以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の金属蒸発発熱体。

【請求項5】 通電方向と平行でない方向が、通電方向に対して20~160度であることを特徴とす る請求項1~4記載のいずれかに記載の金属蒸発発熱体。

交差点が少なくとも一カ所あるように溝同士を交差させてなることを特徴とする請求項 5 記載の金属蒸発発熱体。

【請求項7】

セラミックスがキャビティを有するものであり、キャビティ底面及び/又はセラミック ス上面に、溝を有してなることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の金属蒸発発 数体。

【請求項8】

キャビティ底面及び/又はセラミックス上面に、複数の溝によって模様が描かれている ことを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の金属蒸発発熱体。

【請求項9】 模様の占有面積率が、キャビティを有するものについてはキャビティ底面積に対して、 キャビティを有しないものについてはセラミックス上面積に対して、それぞれ30%以上 であることを特徴とする請求項8記載の金属蒸発発熱体。

【請求項10】

模様の占有面積率が、50%以上であることを特徴とする請求項9記載の金属蒸発発熱 体。

【請求項11】

模様の占有面積率が、80%以上であることを特徴とする請求項9記載の金属蒸発発熱 体。

【請求項12】

請求項1~11のいずれかに記載の金属蒸発発熱体を用い、その溝の一部分又は全部に 金属を接触させた状態で、真空中、加熱することを特徴とする金属の蒸発方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属蒸発発熱体及び金属の蒸発方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、金属蒸着発熱体及び金属の蒸発方法に関する。

【背景技術】

[0002]

従来、金属蒸発発熱体(以下、「ボート」ともいう。)としては、例えば窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム (AlN)、二硼化チタン(TiB2)を主成分とする導電性 セラミックスの上面にキャビティを形成させたものが知られており(特許文献1)、その 市販品の一例として電気化学工業社製商品名「BNコンポジットEC」がある。これの使 用方法は、ボートの両端をクランプで電極につなぎ電圧を印加して発熱させ、キャビティ に入れられたAl線材等の金属を溶融・蒸発させて蒸着膜を得、冷却される。このような 操作は、繰り返し行われ、その間に冷熱サイクルと溶融金属による浸食を受けて寿命とな る。

[0003]

ボート寿命は、ボートに対する溶融金属の濡れ性に大きく関係しており、濡れ性が悪い と、溶融金属は局在化しボート本来の蒸着効率が得られないばかりか、ボートに対する溶 融金属の腐食の進行速度を速め、ボート寿命が短くなる。そこで、ボートの濡れ性を確保 するため、レーザー照射をする(特許文献2)などの種々の工夫が行われているが、十分 なる長寿命化は達成できていない。また、レーザー照射には多大な装置・設備が必要とな る。

【特許文献1】特公昭53-20256号公報

【特許文献2】特開2000-93788号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

本発明の目的は、溶融金属に対する濡れ性を改善し、長寿命化を達成することができる 金属蒸発ボート及びそれを用いた金属の蒸発方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0005]

すなわち、本発明は、二硼化チタン (TiB2) 及び/又は二硼化ジルコニウム (Zr B。) と窓化硼素 (BN) を含有してなるセラミックスの上面に、通電方向と平行でな い方向に、溝の1又は2以上を有してなることを特徴とする金属蒸発発熱体である。

[0006]

この場合において、溝が、幅0.1~1.5mm、深さ0.03~1.0mm、長さ1 mm以上であることが好ましい。溝を2mm以下の間隔で2以上を有してなることが好ま しい。溝の数が10以上であることが好ましい。通電方向と平行でない方向が、通電方向 に対して20~160度であることが好ましい。交差点が少なくとも一カ所あるように溝 同士を交差させてなることが好ましい。

[0007]

更には、上記いずれかの金属蒸発発熱体において、セラミックスがキャピティを有し、 キャビティ底面及び/又はセラミックス上面に溝を有してなるものが好ましい。また、上 記いずれかの金属蒸発発熱体において、セラミックス上面及び/又はキャピティ底面に、 複数の溝によって模様が描かれているものが好ましい。模様の占有面積率が、キャビティ を有するものについてはキャビティ底面積に対して、またキャビティを有しないものにつ いてはセラミックス上面積に対して、それぞれ30%以上、特に50%以上、更には80 %以上であることが好ましい。

[0 0 0 8]

また、本発明は、上記いずれかに記載の金属蒸発発熱体を用い、その溝の一部分又は全 出証特2004-3123249 部に金属を接触させた状態で、真空中、加熱することを特徴とする金属の蒸発方法である

【発明の効果】

[0009]

本発明によれば、上記目的を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0010]

本発明で用いるセラミックスの組成は、二硼化チタン及び/又は二硼化ジルコニウムの 導電物質と、窒化硼素の絶縁物質とを少なくとも必須成分として含有するものである。窒 化チタン、炭化珪素、炭化クロム等の導電物質や、窒化アルミニウム、窒化珪素、アルミ ナ、シリカ、酸化チタン等の絶縁物質は適宜含有させることができる。中でも、二硼化チ タン及び/又は二硼化ジルコニウム、窒化硼素を主成分とするか、又は二硼化チタン及び /又は二硼化ジルコニウム、窒化硼素、窒化アルミニウムを主成分とするものであること が好ましい。特に好ましくは、二硼化チタン及び/又は二硼化ジルコニウム30~60% (「質量%」、以下同じ。)、窒化硼素70~40%であるか、又は二硼化チタン及び/ 又は二硼化ジルコニウム35~55%、窒化硼素25~40%、窒化アルミニウム5~4 0%である。このような組成であると、セラミックスの加工が極めて容易となる。また、 セラミックスの相対密度は90%以上であることが好ましい。相対密度が90%未満であ ると、溶融金属がセラミックスの気孔に浸食し、浸食が促進される。90%以上の相対密 度の実現は、上記組成に10%を超えない範囲で後述の焼結助剤を添加すれば容易となる

[0011]

本発明で用いるセラミックスは、二硼化チタン及び/又は二硼化ジルコニウムの導電物 質と、窒化硼素の絶縁物質とを含む混合原料粉末を成形後焼結することによって製造する ことができる。

[0012]

原料の二硼化チタン粉末としては、金属チタンとの直接反応やチタニア等の酸化物の還 元反応を利用した方法等いずれの製造法によって得られたもので良い。平均粒子径は5~ 25μmであることが好ましい。

[0013]

窒化硼素粉末としては、六方晶窒化硼素又はアモルファス窒化硼素及びこれらの混合物 であることが好ましい。これは、硼砂と尿素の混合物をアンモニア雰囲気中、800℃以 上で加熱する方法、硼酸又は酸化硼素と燐酸カルシウムの混合物をアンモニウム、ジシア ンジアミド等の含窒素化合物を1300℃以上に加熱する方法などによって製造すること ができる。更には、窒化硼素粉末を窒素雰囲気中で高温加熱し、結晶性を高めたものであ っても良い。窒化硼素粉末の平均粒子径は、10μm以下、特に5μm以下であることが 好ましい。

[0014]

窒化アルニミウム粉末は、直接窒化法、アルミナ還元法などで製造されたものでよく、 平均粒子径は10μm以下、特に7μm以下であることが好ましい。

[0015]

焼結助剤としては、アルカリ土類金属酸化物、希土類元素酸化物及び加熱によってこれ らの酸化物となる化合物から選ばれた一種又は二種以上の粉末が用いられる。具体的には 、CaO、MgO、SrO、BaO、Y2O3、La2O3、Ce2O3、Pr2O3、 Nd2 O3 、 Pm2 O3 、 Sm2 O3 、 Eu2 O3 、 Gd2 O3 、 Tb2 O3 、 Dy2 O 3、Ho2O3、Er2O3、Tm2O3、Yb2O3、Lu2O3など、更にはCa(OH) 2 等の水酸化物や、MgCO3 等の炭酸塩等、加熱によってこれらの酸化物となる 化合物などを例示することができる。焼結助剤の平均粒子径は5μm以下、特に1μm以 下であることが好ましい。

[0016]

上記成分を含む混合原料粉末は、好ましくは造粒されてから、成形・焼結される。成形 ・焼結条件の一例をあげると、0.5~200MPaの一軸加圧又は冷間等方圧加圧した 後、1800~2200℃の温度下における常圧焼結又は1MPa以下の低圧焼結である 。更には、1800~2200℃、1~100MPaのホットプレス又は熱間等方圧プレ スである。

[0017]

焼結は、黒鉛製容器、窒化硼素製容器、窒化硼素で内張した容器に収納して行うことが 望ましい。ホットプレス法では、黒鉛又は窒化硼素製スリープ、窒化硼素で内張したスリ ーブを用いて焼結することが好ましい。

[0018]

セラミックスからボートを製造するには、例えば機械加工等によって適宜形状に加工す ることによって行うことができる。また、本発明のポートは、セラミックス上面のほぼ中 央部にキャピティを設けることもできる。ポート形状の一例を示せば、全体寸法が縦10 0~200mm×幅25~35mm×厚み8~12mmであり、キャピティ寸法が縦90 m~120m×幅20~32mm×深さ0.5~2.0mmである。

[0019]

本発明のポートは、セラミックス上面に、キャビティを有するものにあってはキャビテ ィ底面及び/又はセラミックス上面に、通電方向(すなわち電極と電極を結ぶ方向)と平 行でない方向に、1又は2以上の溝を有するものである。これによって、通電方向と平行 方向の濡れ拡がり性を更に抑制し、直交方向への濡れ拡がり性が助長され、濡れ性が一段 と向上する。

[0020]

通電方向と平行でない方向の好適な角度は、通電方向に対して20~160度、特に6 0~120度である。溝は、幅が0.1mm~1.5mm、深さが0.03mm~1.0 mm、長さが1mm以上であることが好ましい。特に好ましくは、幅 $0.3\sim1.0mm$ 、深さ0.05~0.2mm、長さ10mm以上である。溝の数は、1つであっても溶融 金属に対する濡れ性を改善することができるが、好ましくは2以上、特に10以上、更に は30以上である。2以上の溝を有するものにあっては、溝の間隔は2mm以下、特に0 $.5 \sim 1.5 mm$ であることが好ましい。

[0021]

これらの中にあっても、溝同士を交差させ、その交差点を少なくとも一カ所、好ましく は溝の数と同数以上の交差点を形成させるか、又はセラミックスの上面及び/又はキャビ ティ底面に、例えば円形、楕円形、菱形、矩形、月形、格子、放射状等の各種模様(平面 模様)を、溝によって描くことが好ましい。模様の占有面積率としては、キャビティを有 するものについてはキャビティ底面積に対して、キャビティを有しないものについてはセ ラミックス上面積に対して、それぞれ30%以上、特に50%以上、更には80%以上で あることが好ましい。

[0022]

溝の加工は、例えば機械加工、サンドプラスト、ウォータージェット等の方法によって 行うことができる。

本発明のボートは、溝の形成によって通電方向と平行方向の溶融金属の濡れ性が抑制さ れたであり、これによって、従来の標準的なポートに比べて電極への溶融金属の到達を著 しく低減することができ、金属蒸発の安定化と高効率化が可能となる。

従来の標準的なボートは、アルミニウムなどの溶融金属が側面から零れ落ちることを防 止するためにキャビティが形成されているが、本発明ではキャビティとは機能が異なる灘 を施したものである。従って、本発明においてはキャビティは必ずしも必要ではないが、 それをを有するものにあっては、溝又は溝による模様は少なくともキャピティ底面に形成 するのが好ましい。本発明のボートの一例を示す斜視図を図1~9に示す。

[0025]

図1のものは実施例1、図2のものは実施例3、図3のものは実施例4、図4のものは 実施例5によって製造されたものである。いずれも溝によって模様が描かれており、模様 の占有面積率は、図1、図2がキャピティ底面積に対し80%以上であり、図3、図4が セラミックス上面積に対し70%以上である。

[0026]

図5のものは、キャピティ底面に、幅1mm、深さ0.15mmの溝50本を、長さを 変え、1mm間隔幅で、通電方向に対して90度にして、楕円模様に機械加工したもので ある。模様の占有面積率は、キャビティ底面積に対し50%以上である。

[0027]

図6のものは、キャピティ底面に、幅1mm、深さ0.15mmの溝50本を、1mm 間隔幅で、通電方向に対して45度、135度の「くの字」状に機械加工したものである 。模様の占有面積率は、キャビティ底面積に対し80%以上である。

[0028]

図1のものは、キャピティ底面に、幅1mm、深さ0.15mmの溝50本を、1mm 間隔幅で、通電方向に対して90度、180度の格子状に機械加工したものである。模様 の占有面積率は、キャピティ底面積に対し80%以上である。

[0029]

図8のものは、キャビティ底面に、幅1mm、深さ0.15mmの溝20本を、ボート 中心部からボート端に向けた放射状に機械加工したものである。模様の占有面積率は、キ ャビティ底面積に対し80%以上である。

[0030]

図9のものは、キャビティ底面およびキャビティ外のボート上面に、幅1mm、深さ0 . 15mmの溝50本を、通電方向に対して90度にして、1mm間隔で機械加工したも のである。模様の占有面積率は、キャビティ底面積に対しほぼ100%、セラミックス上 面積に対し90%以上である

[0031]

本発明の金属の蒸発方法は、本発明のボートの溝部の一部分又は全部 (溝が1本の場合 には、その溝の一部である場合を含む。) に接触させてA l 線材等の金属を供給し、それ を真空下、加熱して、溶融金属と溝とを接触させながら加熱を続けるものである。これに よって、対象物質に金属蒸着膜が形成される。真空加熱の条件の一例を示せば、真空度 0 . 1×10⁻²~1×10⁻³ Pa、温度1400~1600℃である。

【実施例】

[0032]

実施例1

二硼化チタン 粉末(平均粒子径12μm)45質量%、窒化硼素粉末(平均粒子径0 7 μm) 、30質量%及び窒化アルミニウム粉末(平均粒子径10μm) 25質量%の 混合原料粉末を黒鉛ダイスに充填し、温度1750℃でホットプレスを行ってセラミック ス (相対密度 9 4 . 5 %、直径 2 0 0 mm×高さ 2 0 mm) を製造した。このセラミック -スから、長さ15-0 ㎜×幅30㎜×厚み10 mmの直方角柱体を切り出し、その上面中央 部に幅26mm×深さ1mm×長さ120mmのキャビティを機械加工により設けた。こ のキャビティ底面に、幅1mm、深さ0.15mm、長さ20mmの溝を1mm間隔幅、 通電方向に対して90度にして、50本機械加工し、ボートを製造した。その概略を示す 斜視図を図1に示す。

[0033]

実施例2 溝の寸法を、幅0.5mm、深さ0.1mm、長さ20mmとしたこと以外は、実施例 1と同様にしてボートを製造した。

[0034]

実施例3

ボートのキャビティ底面に、通電方向に対して 4 5 度にした、幅 1 mm、深さ 0 . 1 5 mm、長さ28mmの溝を1mm間隔に40本機械加工し、さらにこの溝と直交する通電 方向に対して135度の傾きをもつ同形状の溝を40本交差させて機械加工したこと以外 は、実施例1と同様にしてボートを製造した。その概略を示す斜視図を図2に示す。

[0035]

実施例 4 直方角柱体の上面中央部に、キャビティを形成させることなく、直接、幅1.5 mm、 深さ0.2mm、長さ360mmの溝1本により、通電方向に対して90度の傾きを持つ 縞状模様に加工したこと以外は、実施例1と同様にしてボートを製造した。その概略を示

す斜視図を図3に示す。 [0036]

直方角柱体の上面中央部に、キャビティを形成させることなく、直接、幅1.0mm、 深さ0. 15mm、長さ25mmの溝を1mm間隔で50本加工したこと以外は、実施例 1と同様にしてボートを製造した。その概略を示す斜視図を図4に示す。

[0037]

溝の加工をサンドプラストで行ったこと以外は、実施例1と同様にしてボートを製造し た。

[0038]

溝の加工をウォータージェットで行い、ボートを真空乾燥機で乾燥したこと以外は、実 施例1と同様にしてボートを製造した。

[0039]

直方角柱体に溝を形成させなかったこと以外は、実施例1と同様にしてボートを製造し

[0040]

溝の寸法を、幅2.0mmとしたこと以外は、実施例1と同様にしてボートを製造した

[0041]

溝の寸法を、深さ2. 0 mmとしたこと以外は、実施例1と同様にしてポートを製造し

[0042]

溝の間隔を、3.0mmとしたこと以外は、実施例1と同様にしてポートを製造した。

得られたボートの溶融金属に対する濡れ性を評価するため、ボート端部をクランプで電

極につなぎポート中央部の温度が1550℃となるように印加電圧を決定し設定した。次 いで、ポートに電圧を印加して加熱し、真空度 2×10^{-2} Paの真空下、アルミニウムワ イヤーを毎分6.5g/分の速度で5分間、溝部に供給し加熱を続けた。アルミニウム供 給開始 5 分後のポート上面を写真撮影し、赤熱部と溶融金属部の対比から濡れ面積を求め 、それをキャビティを有するポートについてはキャピティ底面積で、キャピティを有しな いポートについてはセラミックス上面積で割って濡れ面積率 (%) を算出した。それらの 結果を表1に示す。

また、ボート寿命を評価した。すなわち、ボート中央部の温度を1500℃とし、真空 度 2×10^{-2} Paの真空中、アルミニウムワイヤーを6.5 g/分の割合で供給しながら

4 0 分間を単位サイクルとして蒸発試験を行い、この操作を繰り返し行った。そして、ボ ートのアルミニウム蒸発面上の浸食深さが最大3mmになったときの繰り返し回数をボー トの寿命とした。それらの結果を表1に示す。

[0045] 【表1】

		濡れ面積率 (%)	浸食深さ3mmのときの サイクル数
実施例	1	41	1 2
	2	4 3	1 1
	3	4 1	1 2
	4	4 5	1 2
	5	47	1,3
	6	4 3	1 2
	7	3 9	11
比較例	1	2 4	9
	2	2 9	8
	3	2 7	9
	4	2 6	9

【産業上の利用可能性】

本発明のポート及び金属の蒸発方法は、各種金属を例えばフイルム等に蒸着するのに用い られる。

【図面の簡単な説明】

[0047]

【図1】本発明のポートの一例を示す斜視図。

【図2】本発明のポートの一例を示す斜視図。

【図3】本発明のポートの一例を示す斜視図。 【図4】本発明のポートの一例を示す斜視図。

【図 5】 本発明のボートの一例を示す斜視図。

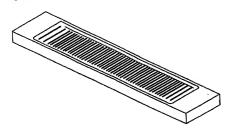
【図6】本発明のボートの一例を示す斜視図。

【図7】本発明のポートの一例を示す斜視図

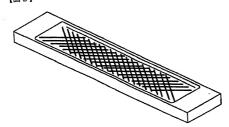
【図8】本発明のポートの一例を示す斜視図。

【図9】本発明のボートの一例を示す斜視図。

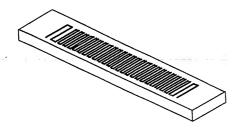




【図2】

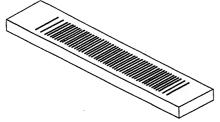


[図3]

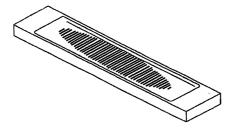




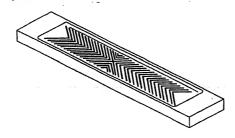


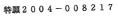


【図5】

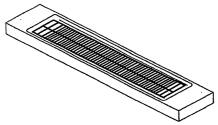


【図6】

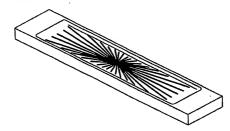




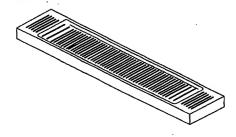




【図8】



【図9】



【魯類名】要約書

【要約】

【課題】溶融金属に対する濡れ性を改善し、長寿命化を達成することができる金属蒸発ボ ート及びそれを用いた金属の蒸発方法を提供する。

【解決手段】二硼化チタン(T i B 2)及び/又は二硼化ジルコニウム(Z r B 2)と 窒化硼素 (BN) を含有してなるセラミックスの上面に、通電方向と平行でない方向に、 溝の1又は2以上を有してなることを特徴とする金属蒸発発熱体。この場合において、通 電方向と平行でない方向が、通電方向に対して20~160度であること、セラミックス がキャビティを有し、その底面に溝を形成させてなること、セラミックスの上面及び/又 はキャピティ上面に複数の溝によって所望の模様が描かれていること、など好ましい。ま た、この金属蒸発発熱体を用い、その溝の一部分又は全部と金属とを接触させた状態で、 真空中、加熱することを特徴とする金属の蒸発方法である。

なし 【選択図】

特願2004-008217

ページ: 1/E

認定・付加情報

--- -

特許出願の番号 特願 2 0 0 4 - 0 0 8 2 1 7 ラ付番号 5 0 4 0 0 0 6 2 6 1 3

受付番号 504000 特許願

 書類名
 特許願

 担当官
 第五担当上席

 0094

作成日 平成16年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月15日

特願2004-008217

出願人履歴情報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名 2000年12月 4日 住所変更 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 電気化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017023

International filing date:

16 November 2004 (16.11.2004)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: JP

Number:

Number: 2004-008217 Filing date: 15 January 2004 (15.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
\square image cut off at top, bottom or sides
\square faded text or drawing
\square blurred or illegible text or drawing
\square skewed/slanted images
\square color or black and white photographs
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.